

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-97984

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/66	NNH	7211-4 J		
63/685	NNN	7211-4 J		
69/48	NRH	9286-4 J		
C 0 9 K 3/16	1 0 6	6917-4H		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 13 頁)

(21)出願番号 特願平3-260731

(22)出願日 平成3年(1991)10月8日

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社  
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 渡辺 一司

広島県大竹市玖波6丁目8-5

(72)発明者 長川 伊知郎

広島県大竹市玖波6丁目8-5

(72)発明者 中田 達也

大阪府堺市浅香山町3丁目3-23

(54)【発明の名称】 高分子系帯電防止剤

(57)【要約】

【目的】 成形用樹脂の機械的強度、耐熱性等の諸物性を損なうことなく、優れた耐久制電性、光沢および耐薬品・耐油性を付与する効果のある高分子系帯電防止剤を得ること。

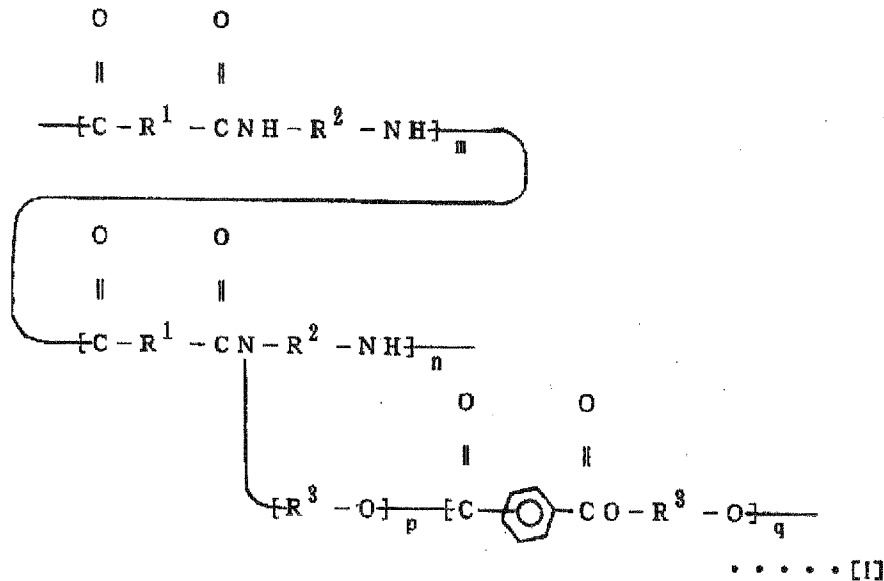
【構成】 幹ポリマーがポリアミド、枝ポリマーがポリアルキレンエーテルと熱可塑性ポリエステルとのブロックポリマーから構成されるグラフトポリマーであることを特徴とする熱可塑性樹脂用帯電防止剤。

【効果】 本発明の高分子系帯電防止剤を用いると、帯電防止効果の半永久性、光沢付与および物性向上等の長所を有した種々の成形部品、繊維、フィルム、シート等が得られるようになった。

## 【特許請求の範囲】

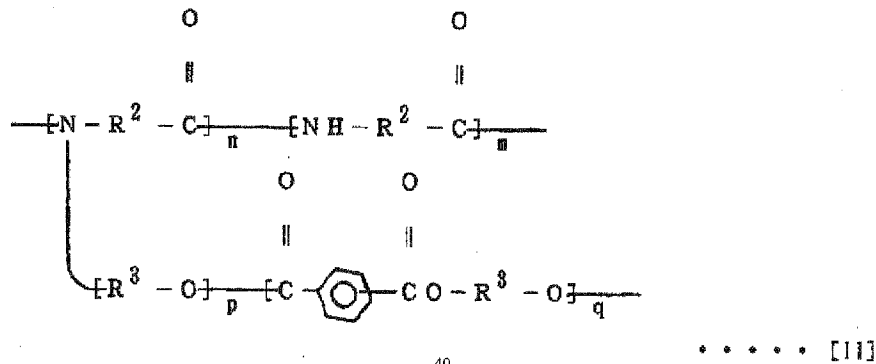
【請求項1】 幹ポリマーがポリアミド、枝ポリマーがポリアルキレンエーテルと熱可塑性ポリエステルとのブロックポリマーから構成されるグラフトポリマーである

## 【化1】



## 【化2】

## 【化2】



《ここにR¹は炭素数4～8のアルキレン基または置換基を有してもよいフェニレン基、R²は炭素数4～14のアルキレン基、R³は炭素数2～6のアルキレン基、mは1～1,000、nは1～10、pは1～200、qは1～500の正数をそれぞれ示す》 [I] または [II] で示される請求項1記載の高分子系帯電防止剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は特定のグラフトポリマー

ことを特徴とする熱可塑性樹脂用帯電防止剤。

## 【請求項2】 下記化1および化2

## 【化1】

から成る高分子系帯電防止剤に関する。

【0002】 さらに詳しくは、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂およびABS系樹脂等の樹脂組成物およびこれらの各種成形品の制電性と光沢を付与するために混合する高分子系帯電防止剤に関する。

## 【0003】

【従来の技術】 熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂およびABS系樹脂はそれぞれ優れた特性を有しているために自動車、家電製品部品、基盤部品、織

維、フィルム、シート等の成形用材料として広く用いられている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの成形用樹脂は疎水性であるため制電性が要求される分野での使用は制限されることもある。例えば、ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステル繊維では、衣類として着用中に放電音、パチパチとする不快感をもたらすことや、汚れ易いまたは製糸時、加工時に種々のトラブルを発生しやすい欠点がある。

【0005】また、ABS系樹脂が用いられているOA・電子部品においては、複写機、プリンターの紙送りの不調、静電気による電撃、ほこりの付着等様々な問題がある。このような問題を解決するために、疎水性の成形用樹脂に親水性を付与して制電性を発現させようとする試みが行なわれており、これまでに数多くの提案がなされている。例えばイオン性帯電防止剤を成形用樹脂に対して重合時に添加するか、表面コーティングまたは練り込む方法が挙げられる。

【0006】特にスルホン酸金属塩は特開昭50-53465号、特開昭54-6049号および特開昭60-38123号等に用いられているが、これらイオン性帯電防止剤や無機系帯電防止剤は、成形用樹脂からブリードアウトすることが避けられなく、帯電効果の経時的な減少が顕著で、さらには水洗などによっては、これらイオン性帯電防止剤が樹脂から脱落することが大きな問題である。

【0007】帯電効果を耐久化させるため、種々の親水性ポリマーを成形用樹脂に混合する方法が知られている。最も代表的な方法としては、ポリアルキレンエーテルを成形用樹脂に混合することが、特公昭60-11944号、特開平3-124760号等、数多く提案されているが、ポリアルキレンエーテルは一般的な疎水性の成形用樹脂と相溶性が悪いため、この成形用樹脂の機械的強度や耐熱性を大幅に低下させる欠点がある。親水性ポリマーとしてポリアルキレンエーテル成分を有したポリアミドエラストマー、親水性基含有スチレン系樹脂、熱可塑性ポリウレタン等を添加する方法が、例えば特開昭60-39413号、特開平1-308444号、特開平2-80460等で報告されているが、制電性の耐久化の点で大幅の改善が見られるものの、機械的強度、耐熱性その他必要諸物性において、十分満足できるには至っていないのが現状である。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討の結果、成形用樹脂に適量混合することで、前記成形用樹脂の機械的強度、耐熱性等の諸物性を損なうことなく、優れた耐久制電性、光沢および耐薬品・耐油性を付与する効果のある高分子系帯電防止剤が得られることを見出し本発明を完成するに到っ

た。

【0009】本発明の高分子系帯電防止剤は、グラフトポリマーであり、幹ポリマーがポリアミド、枝ポリマーがポリアルキレンエーテルと熱可塑性ポリエステルとのブロックポリマーから構成される。本発明の高分子系帯電防止剤の幹ポリマーであるポリアミドとしては、三員環以上のラクタム、 $\omega$ -アミノカルボン酸、二塩基酸とジアミン等の重縮合によって得られる各種のポリアミドが挙げられる。

10 【0010】具体的には、 $\epsilon$ -カプロラクタム、アミノカブロン酸、エナントラクタム、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸等の重合体、あるいは、ブタンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン等のジアミン類と、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セパチン酸、ドデカン2塩基酸、グルタル酸等のジカルボン酸等を重縮合することによって得られる重合体、またはそれらの共重合体が挙げられる。

20 【0011】さらに詳しくは、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン612のような脂肪族ポリアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、キシリレン基含有ポリアミドのような芳香族ポリアミド、またポリエーテルアミド、ポリエーテルエステルアミドと呼ばれるポリアミドとポリエーテルセグメントからなるマルチブロック共重合体も例示できる。

30 【0012】以上挙げたポリアミドのなかでも、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ポリエーテルアミドが特に好ましい。

【0013】これらポリアミドの数平均分子量は特に限定されないが、好ましくは、本発明の高分子系帯電防止剤の用途によって5,000~50,000の範囲のものが任意に使用できる。

40 【0014】本発明の高分子系帯電防止剤の枝ポリマーである（ポリアルキレンエーテル-熱可塑性ポリエステル）ブロックポリマーはポリアルキレンエーテル成分と熱可塑性ポリエステル成分から成るブロックポリマーであれば、いかなる構造でもよい。一般的に、両構成成分で、親水性を付与すべきポリアルキレンエーテル成分と、成形用樹脂に対する相溶性および機械的強度、耐熱性を付与すべき熱可塑性ポリエステル成分とは、互いにその組成比の範囲で鎖長が長いほうが好ましい。最も好ましくは、ジブロックポリマーと呼ばれるポリアルキレンエーテル成分鎖と熱可塑性ポリエステル鎖がただ1つの共有結合により結ばれたブロックポリマーが挙げられる。本発明の高分子系帯電防止剤の枝ポリマー中のポリアルキレンエーテル成分としては、炭素数2~6の環状エーテルの開環重合によって得られる重合体または共重

50

合体が挙げられる。具体的にはポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリテトラメチレングリコール、ポリ(エチレン-プロピレン)オキサイド、ポリヘキサメチレングリコール等が挙げられる。

【0015】以上挙げた中でもポリエチレンオキサイド(ポリエチレングリコール)が最も好ましく用いられる。

【0016】これらポリアルキレンエーテル成分の数平均分子量は特に限定されないが、本発明の高分子系帯電防止剤の用途によって、30~6,000の範囲のものが最も好ましく用いられる。本発明の高分子系帯電防止剤の枝ポリマー中の熱可塑性ポリエステル成分としては、グリコール成分として、炭素数2~6のグリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール等のグリコールと、ジカルボン酸成分として、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、及びそれらのアルキル核置換体、ハロゲン核置換体等のジカルボン酸とを重縮合して得られる重合体または共重合体が挙げられる。

【0017】具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレン-1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレート等がある。さらにテレフタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド等の二塩基酸ハロゲン化物と、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の二価フェノール類との重縮合により得られるポリアリレートも含まれる。

【0018】これらの中で機械的性質、成形性などのバランスのとれたポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートが好ましく用いられる。これら熱可塑性ポリエステル成分の数平均分子量は特に限定されないが、本発明の高分子系帯電防止剤の用途によって、1,000~20,000の範囲のものが最も好ましく用いられる。

【0019】本発明の高分子系帯電防止剤は、成形用樹脂すなわち熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂およびABS系樹脂に対して、優れた耐久制電性や光沢を付与する目的で適量混合される。前記成形用樹脂に対する本発明の高分子系帯電防止剤の混合割合は適量であり、特に限定されないが、一般的には、1wt%~50wt%の範囲が好ましい。この混合割合が1wt%を下回る場合は、ほとんど制電性効果が期待できなく、50wt%を上回る場合には、前記成形用樹脂の機械的強度、耐熱性、成形加工性等諸物性が、良否にかかわらず変化することがあり好ましくない。

【0020】これらの意味で、混合割合は5wt%~20wt%の範囲が最も好ましい。

【0021】本発明の高分子系帯電防止剤を熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂およびABS系樹脂に代表される成形用樹脂に混合する際、これら成形用樹脂に制電性を付与する親水性ポリマーは、幹ポリマーのポリアミド、および枝ポリマー中のポリアルキレンエーテル成分であり、成形用樹脂に対して相溶性を有し、親水性ポリマーを固定化することで制電性を耐久化すると同時に、親水性ポリマーを混合することにより起こる機械的強度、耐熱性等の低下を防ぐ役割を果たすのが枝ポリマー中の熱可塑性ポリエステル成分である。

【0022】本発明の高分子系帯電防止剤の枝ポリマー中のポリアルキレンエーテル成分は制電性を付与する効果は大きい、あまり高分子系帯電剤中に占める重量割合が多くなり過ぎると、高分子系帯電剤自体の機械的強度、耐熱性を損なうため好ましくない。

【0023】高分子系帯電剤中に占める枝ポリマー中のポリアルキレンエーテル成分の重量割合は3~30wt%が好ましく、最も好ましくは5~20wt%である。

【0024】本発明の高分子系帯電防止剤において、一本の幹ポリマーにグラフト化した枝ポリマーの平均本数および幹ポリマーのポリアミド、枝ポリマー中のポリアルキレンエーテル成分と熱可塑性ポリエステル成分のそれぞれの数平均分子量は、特に限定されず、本発明の高分子系帯電防止剤の性能、用途によって任意のものが重合可能で利用できる。本発明の高分子系帯電防止剤の製造法は特に限定されなく、任意適当な方法が用いられる。

【0025】最も一般的な例としては、本発明記載の公知のポリアミドをアルカリ性化合物の共存下、炭素数2~4のアルキレンオキサイドと反応させβ-ヒドロキシアルキル化ポリアミドを得た後、この変性ポリアミドの水酸基から熱可塑性ポリエステルを重縮合する方法が挙げられる。

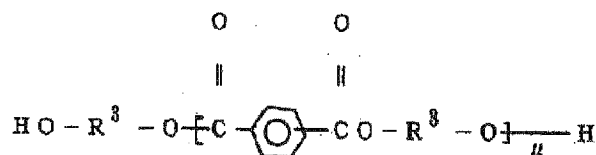
【0026】前記載の方法のβ-ヒドロキシアルキル化ポリアミドを得る過程については、「ジャーナルオブポリマーサイエンス」15巻、427頁、(1955年)、特開平1-92223号等に記載されている公知の方法が利用できる。

【0027】本過程において、ポリアミド成分とポリアルキレンエーテル成分の組成比、および枝ポリマーの平均グラフト化本数が決定される。このような方法を用いて得られたβ-ヒドロキシアルキル化ポリアミドに熱可塑性ポリエステルの重合付加する方法の代表例としては、このβ-ヒドロキシアルキル化ポリアミドの存在下、下記一般式化3 [III]

【0028】

【化3】

## 【化3】



.....【III】

10

【0029】《ここでR<sup>3</sup>は炭素数2～6のアルキレン基、μは1～200の整数を示す》で示されるポリエステルプレポリマーの少なくとも1種をエステル交換反応より重合する方法が挙げられる。

【0030】一般式【III】のμの範囲としては1～200の間であるがμの増大とともにポリエステルプレポリマーとβ-ヒドロキシアルキル化ポリアミドとの反応性は減少する。このためμの範囲は1～20が好ましい。これらポリエステルプレポリマーとβ-ヒドロキシアルキル化ポリアミドを重縮合する条件は、一般的なポリエ

20

ステルの重縮合と同様な条件が好ましく用いられる。すなわち、溶融状態で1 Torr以下の減圧下において、反応が進行し、熱可塑性ポリエステル成分が高分子量化される。また適当なエステル交換触媒を添加すると、反応がすみやかに進行し好ましい。

【0031】用いられるエステル交換触媒は、一般的に

ポリエステル重縮合時に使用されるものならば、いかなるものでもよく、最も好ましくはテトラブチルチタネート等が挙げられる。前記載の製造法において、得られる高分子系帯電防止剤の各セグメント組成、分子量なら

30

びに一本の幹ポリマーにグラフト化した枝ポリマーの本数を均一化することは困難であるが、耐久制電性付与効果や機械的強度、耐熱性等の諸物性を均一化することは、一般的に充分制御できる。

【0032】特許請求の範囲第2項記載の一般式【I】、【II】に示される高分子系帯電防止剤において、R<sup>1</sup>は炭素数4～8のアルキレン基または置換基を有してもよいフェニレン基、R<sup>2</sup>は炭素数4～14のアルキレン基、R<sup>3</sup>は炭素数2～6のアルキレン基、mは1～1,000、nは1～10、pは1～200、qは1～500の正数をそれぞれ示す。

40

【0033】R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>の具体例としては、R<sup>1</sup>はブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、メタキシレン基等、R<sup>2</sup>はブチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシン基、ドデシン基等およびR<sup>3</sup>はエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。m、n、p、およびqの範囲については、本発明の高分子系帯電防止剤の用途別の必要諸物性を満足させるように容易に制御できる。

50

【0034】前記の用途別の必要諸物性とは、例えば親水性と機械的強度、耐熱性等とのバランスを上げることができる。

【0035】本発明の高分子系帯電防止剤を、成形用樹脂つまり熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、およびABS系樹脂に対して混合する際、相溶性を付与すべき高分子系帯電防止剤枝ポリマー中の熱可塑性ポリエステル成分と親水性成分とのバランス、および親水性成分中の幹ポリマーポリアミドと枝ポリマー中のポリアルキレンエーテル成分とのバランスが理想的になる必要がある。

【0036】親水性成分中のポリアミドとポリアルキレンエーテル成分とのバランスにおいては、ポリアルキレンエーテル成分の全親水性成分中に占める割合が増大すると、親水性は増すが、機械的強度、耐熱性等は減少する。

【0037】これらの関連から、親水性を増やすためには、qに対して、m、n、pを増やす、さらに述べると、m、n、pの中ではmに対して、n、pを増やすことが挙げられる。機械的強度、耐熱性等を増やすためには、qの量を増やすことがまず挙げられるが、親水性成分中のm、n、pに記すると、mの量を増やすことが好ましい。このような理由により、mは1～1,000、nは1～10、pは1～200、qは1～500の範囲で好ましく利用できるが、mが10～100、nが1～3、pが1～200、qが10～500の範囲が実用上最も好ましい。

【0038】本発明の高分子系帯電防止剤を添加する成形用樹脂としては、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS系樹脂が挙げられる。

【0039】熱可塑性ポリエステル樹脂は、本発明の高分子系帯電防止剤枝ポリマー中の熱可塑性ポリエステル成分と同等のものが用いられる。すなわち、グリコール成分として炭素数2～6のグリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール等のグリコールと、ジカルボン酸成分として、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、及びそれらのアルキル核置換体、ハロゲン核置換体等のジカルボン酸とを重縮合して得られる重合体または共重合体が挙げられ

る。

【0040】具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレン-1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレート、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/デカンジカルボキシレート等がある。さらにテレフタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド等の二塩基酸ハロゲン化物と、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の二価フェノール類との重縮合により得られるポリアリレートも含まれる。

【0041】これらの中で機械的性質、成形性などのバランスのとれたポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

【0042】これらの熱可塑性ポリエステル樹脂の数平均分子量は特に限定されないが、10,000~35,000の範囲のものが好ましく用いられる。

【0043】ポリカーボネート樹脂は、種々の二価フェノールとホスゲンを反応させるホスゲン法、または二価フェノールとジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルを反応させるエルテル交換法によって得られる重合体または共重合体である。

【0044】用いられる二価フェノールとしては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2-トリフェニルエタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-パラジイソプロピルベンゼン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ジヒドロキシジフェニルエーテル等が挙げられる。

【0045】これらの中で2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンをホスゲンとアルカリ水溶液-塩化メチレン系で界面重縮合させて得られるポリカーボネート樹脂が最も好ましく用いられる。これらポリカーボネート樹脂の数平均分子量は特に限定されないが、10,000~50,000の範囲のものが好ましい。

【0046】ABS系樹脂は、ゴム状重合体10~70重量部に対して、芳香族ビニル単量体40~80重量%、シアン化ビニル単量体20~40重量%およびこれらと共重合可能なビニル単量体0~40重量%からなる単量体混合物30~90重量部をグラフトさせたグラフト共重合体である。このABS系樹脂を構成するゴム状重合体はブタジエン重合体、ブタジエンと共重合可能なビニル単量体との共重合体、エチレン-プロピレン共

合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、ブタジエンと芳香族ビニルとのブロック共重合体等がある。また芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン単量体が特に好ましい。

【0047】シアン化ビニル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等があり、特にアクリロニトリルが好ましい。またこれらと共重合可能なビニル単量体としては、メチルメタクリル酸エステル、エチルメタクリル酸エステル等のメタクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸等のビニルカルボン酸単量体が挙げられる。ABS樹脂の製法は、ゴム状重合体10~70重量部存在下に芳香族ビニル単量体40~80重量%、シアン化ビニル単量体20~40重量%、および必要に応じ、これらと共重合可能なビニル単量体0~40重量%からなる単量体混合物30~90重量部を重合して得られる。このABS系樹脂の製造に当たっては一般に公知のいずれの重合技術も採用可能であって、例えば懸濁重合、乳化重合の如き水性不均一重合、塊状重合、溶液重合および生成重合体の非溶媒中での沈殿重合その他又はこれらの組み合わせ等がある。本発明の高分子系帯電防止剤を成形用樹脂すなわち熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂およびABS系樹脂に添加する際に、公知のイオン性帯電防止剤を併用してもよい。これら公知のイオン性帯電防止剤の代表的としては、スルホン酸金属塩が挙げられ、具体的にはドデシルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム等が最も好ましい。

【0048】また、本発明の高分子系帯電防止剤を成形用樹脂へ添加する方法および時期は任意であり特に限定されるものではない。熱可塑性ポリエステル等成形用樹脂の重合過程の任意の段階においても添加できるが、成形用樹脂のペレット等と熔融混練する方法が好ましい。

【0049】中でも、本発明の高分子系帯電防止剤と熱可塑性ポリエステル等成形用樹脂とを押出機を用いて熔融混練する方法が最も好ましく用いられる。

【0050】このようにして得られた耐久制電性成形用樹脂は常法に従って、各種成形部品、繊維、フィルム、シート等に、何等の支障もなく加工することができ、優れた物性を与える。

【0051】〔実施例〕以下、実施例により本発明の高分子系帯電防止剤を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の各例において%及び部は、それぞれ重量%及び重量部を示す。

【0052】製造例1

チッ素導入管、温度計、攪拌棒を備え付けた4つ口フラスコにナイロン6のパウダー(宇部興産(株)製、宇部ナイロン6、P1022)100部に対して、アルカリ性化合物共存下、エチレンオキサイド15部を付加させた $\beta$ -ヒドロキシアルキル化ポリアミド(日曹油化

(株)製、EOAナイロン6)1470g、テレフタル酸ジメチル692.8g、イソフタル酸ジメチル173.2g、1,4-ブタンジオール844g及びエステル交換触媒としてテトラブチルチタネート2.0gを仕込み、チッ素気流下攪拌しながら200℃に加熱した。

【0053】2時間後エステル交換反応によって理論量のメタノールが流出したことを確認し、真空ポンプで0.4mmHgに減圧、さらに240℃に昇温し、過剰量の1,4-ブタンジオール等の成分を留出し重合を進行した。

【0054】3時間後、1,4-ブタンジオール等の成分の留出がなくなったことを確認し、常圧にもどして高分子系帯電防止剤(1)として2300gを得た。

#### 【0055】製造例2

製造例1と同様の装置に、ナイロン66(ポリプラスチック(株)製、ポリプラナイロン66 1000-2)のパウダー100部に対して、エチレンオキサイド20部を付加させたβ-ヒドロキシアルキル化ポリアミド1200g、テレフタル酸996g、1,2-エチレングリコール780g及びエステル交換触媒としてテトラブチルチタネート2.0gを仕込み、チッ素気流下攪拌しながら210℃に加熱した。2時間後、系中が透明になったことを確認し、真空ポンプで0.9mmHgに減圧、さらに270℃に昇温し3時間後、1,2-エチレングリコールの流出がなくなったことを確認して反応を終了し、高分子系帯電防止剤(2)として2258gを得た。

#### 【0056】実施例1~6

製造例1で得られた高分子系帯電防止剤(1)と以下に示す熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂およびABS系樹脂を実施例1~6および比較例1~3に使用した。

#### 【0057】熱可塑性ポリエステル樹脂

ポリブチレンテレフタレート《ポリプラスチック(株)製ジュラネックス400FP、以下PBTと記す》

ポリカーボネート樹脂

ポリカーボネート《三菱瓦斯化学(株)製ユーピロンS-3000、以下PCと記す》

#### ABS系樹脂

ABS《ダイセル化学(株)製セビアンV300、以下ABS-Vと記す》

製造例1で得られた高分子系帯電防止剤(1)、PBT、PCおよびABS-Vを表1に記載した割合に各々秤量し、公知の酸化防止剤と滑剤を各々同量加え、ポリエチレン袋に入れV型ブレンダーを用い20分間ドライブレンドした。

【0058】ブレンド後の樹脂混合物を大阪精機(株)製40mmφ単軸押出機を用い260℃で混練押出した。

【0059】押出時は特にベントアップもサージングも観察されなかった。押出ストランドは水槽で冷却されペレット化された。このペレットは熱風乾燥機中90℃で4時間乾燥された後、日精樹脂工業(株)製射出成形機TS-100型物性測定用試験片に成形された。試験片は、引張試験用、ASTMダンベル(2号)、曲げ試験とアイゾット衝撃試験用1/4インチバー及び表面固有抵抗用カラープレートである。これら成形試験片のうちASTMダンベルと1/4インチバーは、23℃×60%RHの空調室に一昼夜放置した後、物性を評価した。

【0060】また、カラープレートについては、成形1時間後に表面固有抵抗を測定した後、ついで1ヵ月空調室に放置して再び表面固有抵抗を測定した。

【0061】こうして測定された物性と表面固有抵抗の結果を表1に併せて記載した。これら成形試験片の成形直後の表面固有抵抗値より成形1ヵ月後のそれはおよそ1オーダー小さくなっているが、その原因は高分子系帯電防止剤中のポリアミド成分が吸水したことによる。

【0062】このように、これら組成物は優れた耐久制電性を有しており、また機械的強度は高く、成形品の外観、押出作業性も申し分なかった。

#### 【0063】比較例1~3

比較のために、PBT、PCおよびABS-Vをそれぞれ実施例1~6に示した方法と同様な方法で、秤量、ドライブレンド、混練押出、成形、物性測定を行った。こうして測定された結果を表1および表2に併せて記載した。

#### 【0064】

表1：成形試験片の物性測定結果

		実 施 例					
組成・物性測定		1	2	3	4	5	6
PBT	(重量部)	80	90	—	—	—	—
PC	( " )	—	—	90	95	—	—
ABS-V	( " )	—	—	—	—	80	90
高分子系 帯電防止剤	( " )	20	10	10	5	20	10
引張強度	(kg/cm <sup>2</sup> )	500	510	590	600	430	400
引張伸度	( % )	> 200	150	> 200	> 200	> 200	> 200
曲げ弾性率	(kg/cm <sup>2</sup> )	19000	20000	20000	21000	18000	17000

13					14	
耐衝擊性試験 (kg・cm/cm <sup>2</sup> )	15	7	25	18	70	55
表面固有抵抗 (Ω・cm)						
成形1時間後	2x10 <sup>12</sup>	3x10 <sup>13</sup>	5x10 <sup>13</sup>	1x10 <sup>14</sup>	7x10 <sup>13</sup>	9x10 <sup>13</sup>
1ヵ月後	9x10 <sup>11</sup>	5x10 <sup>12</sup>	5x10 <sup>12</sup>	2x10 <sup>13</sup>	3x10 <sup>12</sup>	3x10 <sup>13</sup>

表2：成形試験片の物性測定結果

組成・物性測定		比較例		
		1	2	3
P B T	(重量部)	100	—	—
P C	( " )	—	100	—
A B S-V	( " )	—	—	100
高分子系	( " )	—	—	—
帯電防止剤				
引張強度	( $\text{kg} / \text{cm}^2$ )	510	600	370
引張伸度	( % )	40	150	> 200
曲げ弾性率	( $\text{kg} / \text{cm}^2$ )	20000	22000	17000
耐衝撃性試験	( $\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$ )	3	10	45
表面固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )				
成形1時間後		無限大	無限大	無限大
1ヵ月後		無限大	無限大	無限大

## 実施例7、8

製造例2で得られた高分子系帯電防止剤(2)とポリエチレンテレフタレート(三菱レイヨン(株)製、ダイアナイトMA-530H、以下PETと記す)を表2に記載した割合に各々秤量し、ポリエチレン袋に入れV型ブレンダーを用い20分間ドライブレンドした後、樹脂混合物を大阪精機(株)製40mmφ単軸押出機を用い280℃で混練押出した。

【0065】押出ストランドは水槽で冷却されペレット化された。このペレットを180℃、6時間真空乾燥した後、ハーケー(株)製25mmφ二軸押出機に供給して、280℃で溶融押出し、ギアポンプ、フィルターを経由してT型口金からフィルム状に吐出し、この溶融フィルムを、冷却ドラムに巻き付け、冷却固化し厚さ30

～50μm程度の未延伸フィルムを得た。このフィルムを23℃×60%RHの空調室に24時間および1ヵ月放置した後、引張試験を行った。

【0066】また、表面固有抵抗については、フィルム成形1時間後、ついで1ヵ月空調室に放置した後測定を行った。こうして測定された値を併せて表3に記載した。

## 30 【0067】比較例4

比較のために、PETを実施例7～8に示した方法と同様な方法で、秤量、乾燥、フィルム化および物性測定を行った。

【0068】結果を、表3に併せて記載した。

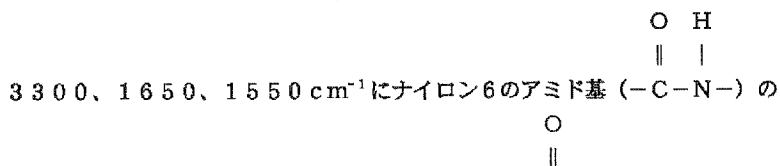
【0069】

表3 フィルムの物性測定結果

組成・物性測定		実施例7	実施例8	実施例4
P E T	(重量部)	80	90	100
高分子系帯電防止剤(2)	( " )	20	10	—
引張強度	空調室 24時間後	610	590	570
( $\text{kg} / \text{cm}^2$ )	" 1ヵ月後	580	570	560
引張伸度	空調室 24時間後	>300	>300	>300
	1ヵ月後	>300	>300	>300
表面固有抵抗	成形1時間後	$4 \times 10^{12}$	$4 \times 10^{13}$	$\infty$
	1ヵ月後	$8 \times 10^{12}$	$6 \times 10^{12}$	$\infty$

P B T-g-ナイロン6重合体(1)の赤外線吸収スペクトルを図1に示す。





吸収ピーク、1720 cm<sup>-1</sup>にPBTのエステル基(—C—O—)に帰属される

吸収ピークが確認できる。

【0070】またPBT-g-ナイロン6重合体(1)の<sup>1</sup>H-、<sup>13</sup>C-核磁気共鳴吸収スペクトル(以下<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C-NMRと記す)、をそれぞれ図2、図3に示す。<sup>1</sup>H-NMRのPBTのピークは(CF<sub>3</sub>COOH、δ、2.17(s)、4.62(s)、8.23(s))、その他のピークがEOA Ny-1に帰属される。<sup>13</sup>C-NMRではPBTのピークは(CF<sub>3</sub>COOH、δ、26.47、68.51、131.69、135.69、171.06)、その他のピークがEOA Ny-1に帰属される。ただし<sup>1</sup>H-NMRのδ11.5、<sup>13</sup>C-NMRのδ110.36~122.90、163.36~164.78のピークは溶媒に起因される吸収である。

【0071】実施例3(PET-g-ナイロン66重合体の製造)

ナイロン66(ポリプラスチックス(株)製、ポリブナイロン66 1000-2)のパウダー100部に対してエチレンオキシドを5部付加させたβ-ヒドロキシアルキル化ポリアミド(以下EOA Ny-66と記す)を分子中に水酸基を有するポリアミドとして使用した。

【0072】実施例1と同様の装置にテレフタル酸ジメチル58.2g、1,2-エチレングリコール39g、EOA Ny-66 70g及びエステル交換触媒としてチタン(IV)テトラブトキシド0.1gを仕込み、窒素気流下撹拌しながら180℃に加熱した。2時間後、理論量のメタノールが流出したことを確認し、真空ポンプで0.9mmHgに減圧、さらに270℃に昇温し2時間後、1,2-エチレングリコールの流出がなくなったことを確認し、常圧にもどしPET-g-ナイロン66重合体122.9gを得た。

【0073】PET-g-ナイロン66重合体の赤外線吸収スペクトルを図3に示す。図3において、3300、1650、1550 cm<sup>-1</sup>にナイロン66のアミド基のピーク、1725 cm<sup>-1</sup>にポリエチレンテレフタレート(以下PETと記す)のエステル基に帰属される吸収ピークが確認できる。また、PET-g-ナイロン66重合体の<sup>1</sup>H-、<sup>13</sup>C-NMRを測定した結果、<sup>1</sup>H-NMRでPETのピークは(CF<sub>3</sub>COOH、δ、2.9(s)、8.2(s))、その他のピークがEOA Ny-66に帰属できる。<sup>13</sup>C-NMRではPETのピークは(CF<sub>3</sub>COOH、δ、66.1、132.0、135.6、170.0)、その他のピークがEOA Ny-66に帰属される。

【0074】

【発明の効果】従来、成形用樹脂の帯電防止剤としては、イオン性低分子化合物や親水性ポリマーが用いられてきたが、帯電防止効果の低減、物性低下等の問題を抱えていた。本発明の高分子系帯電防止剤を用いると、帯電防止効果の半永久性、光沢付与および物性向上等の長所を有した種々の成形部品、繊維、フィルム、シート等が得られるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は製造例1で得られたPBTグラフトナイロン6重合体の赤外線吸収スペクトルである。

【図2】図2は製造例1で得られたPBTグラフトナイロン6重合体の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルである。

【図3】図3は製造例1で得られたPBTグラフトナイロン6重合体の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルである。

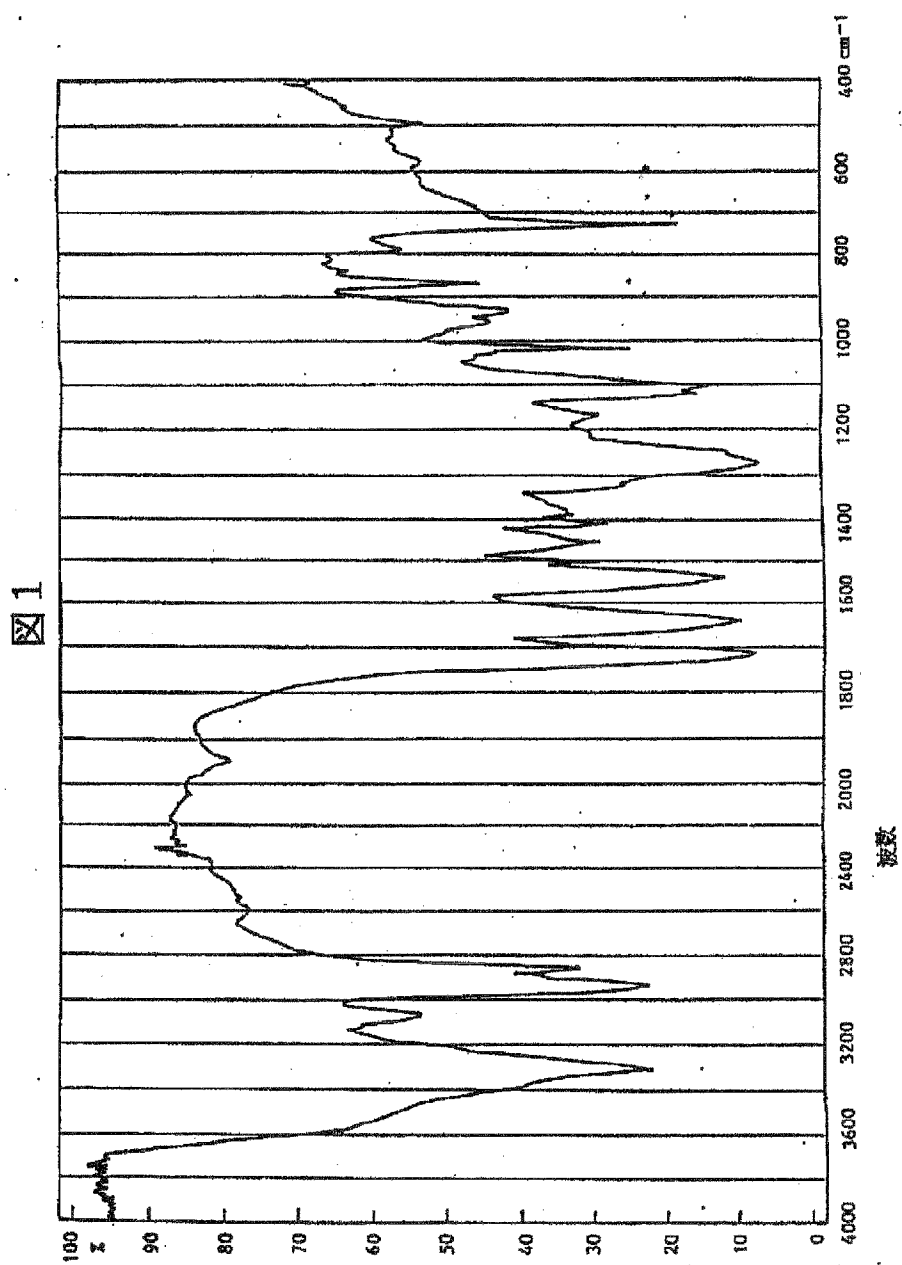
【図4】図4は製造例2で得られたPBTグラフトナイロン66重合体の赤外線吸収スペクトルである。

【符号の説明】

なし

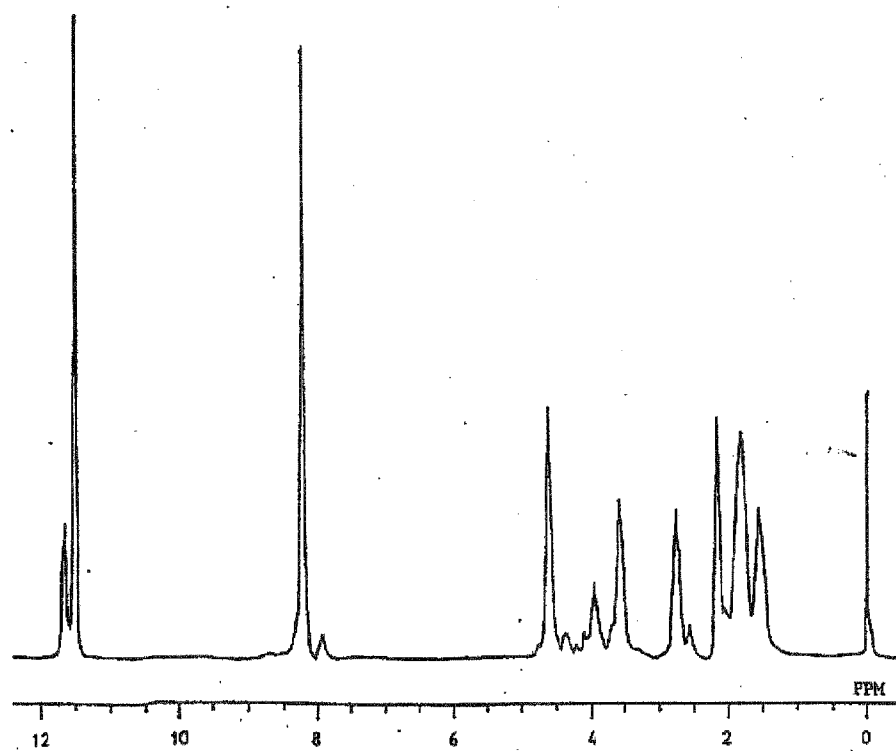
(以下余白)

【図1】



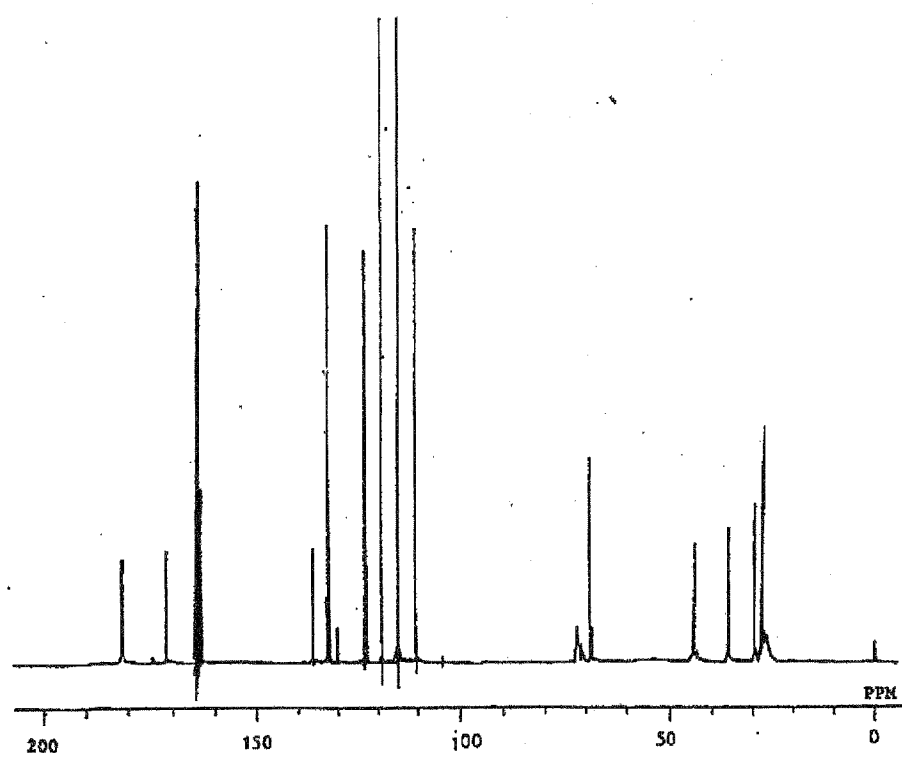
【図2】

図2



【図3】

図3



【図4】

